

Über die Verdampfung und die Auflösung als Vorgänge der Diffusion

von

J. Stefan,
w. M. k. Akad.

In der Abhandlung: Versuche über die Verdampfung¹ habe ich neben anderen die sehr einfachen Versuche beschrieben, welche ich über die Verdampfung des Äthers und des Schwefelkohlenstoffes aus engen Röhren ausgeführt habe. Glasröhren von 2 bis 6 mm Durchmesser wurden bis nahe an den Rand mit der Flüssigkeit gefüllt und in einem luftigen Raume aufgestellt. So wie die Flüssigkeit verdampft, sinkt ihr Niveau in der Röhre. Die Geschwindigkeit dieses Sinkens bildet ein Mass für die Geschwindigkeit der Verdampfung. Aus den Beobachtungen konnten unmittelbar zwei einfache Gesetze abgeleitet werden. Nach dem ersten ist die Geschwindigkeit der Verdampfung dem Abstand der Oberfläche der Flüssigkeit vom offenen Ende der Röhre verkehrt proportional, nach dem zweiten ist sie unabhängig vom Querschnitt der Röhre.

Die Anwendung der Theorie der Diffusion der Gase auf diesen Vorgang führte ebenfalls zu diesen zwei Gesetzen. Sie lieferte aber auch noch eine vollständige Bestimmung der Geschwindigkeit der Verdampfung durch eine Formel, welche die Beobachtungen zur Bestimmung der Diffusionscoëfficienten der Dämpfe zu verwerthen gestattet. Ich habe zuerst diese Coëfficienten für die Dämpfe des Äthers und Schwefelkohlenstoffes und die Luft und für den Dampf des Äthers und Wasserstoff

¹ Sitzungsberichte, LXVIII, 2. Abth., 385 — 423, 1873.

bestimmt. Später sind diese Versuche von Winkelmann auf mehrere Reihen von Flüssigkeiten ausgedehnt und zur Bestimmung der Diffusionscoefficienten ihrer Dämpfe verwendet worden.

Ähnliche Versuche, wie über die Verdampfung, lassen sich auch über die Auflösung von festen Körpern in Flüssigkeiten ausführen. Ich will hier die Anordnung eines solchen Versuches beschreiben.

Es wurde ein Prisma von rechteckigem Querschnitt aus Steinsalz hergestellt. Die Höhe desselben betrug 30, die Dimensionen des Querschnittes waren 7 und 9 *mm*. Auf die vier Höhenflächen und auf die Bodenfläche wurden mit Canadabalsam Glasplatten aufgeklebt, so dass nur die oberste Fläche des Prismas frei blieb. In eine der Glasplatten, welche die Höhenflächen bedecken, ist eine Millimetertheilung eingezätzt, deren Nullpunkt mit dem oberen Rande der Platte, also auch mit der oberen Fläche des Prismas zusammenfällt. An der Bodenplatte ist noch ein enges Glasrohr angeklebt, welches erst mit derselben parallel, dann aber unter einem rechten Winkel nach aufwärts geht. Dieses Rohr kann in den horizontalen Arm eines Trägers eingespannt, und so das Prisma auf und ab bewegt werden.

Zu einem bestimmten Zeitpunkt wird das Prisma in ein hohes und weites Gefäss, welches mit Wasser gefüllt ist, eingetaucht. Es beginnt die Auflösung des Steinsalzes und der Fortgang derselben kann an der Scala mit Hilfe eines schwach vergrößernden Fernrohres beobachtet werden, da sich die Grenze zwischen dem noch ungelösten Steinsalze und der darüber befindlichen Flüssigkeit als eine scharfe, zu den Strichen der Theilung parallele Linie präsentirt.

Ein solcher Versuch wurde am 23. Juni Mittags begonnen und am 9. Juli Mittags abgeschlossen. Die folgende Tabelle gibt das Ergebniss desselben.

		<i>h</i>	
23. Juni	12 ^h Mittags	0·0	
24.	12	6·3	39·69
25.	12	9·0	41·31
26.	12	10·9	37·81
27.	12	12·6	39·95

			h	
28. Juni	3h30 ^m	Nachm.	14·3	39·73
29.	12	Mittags	15·4	38·24
30.	12		16·6	38·40
1. Juli	6	Nachm.	18·0	38·75
2.	12	Mittags	18·8	39·25
4.	12		20·8	39·60
5.	6	Nachm.	21·9	37·58
7.	12	Mittags	23·4	38·83
9.	12		25·0	38·72

Die Zahlen unter h geben in Millimetern die Tiefen an, bis zu welchen das Steinsalzprisma zu den voran angegebenen Zeiten aufgelöst war. Betrachtet man die am 24., 27. Juni, 2. und 9. Juli, also nach 1, 4, 9, 16 Tagen gemachten Ablesungen 6·3, 12·6, 18·8, 25·0, so sieht man, dass sich diese sehr nahe, wie die Zahlen 1, 2, 3, 4, also wie die Quadratwurzeln aus den Zeiten verhalten, welche vom Beginn des Versuches bis zum Datum der gemachten Ablesung verflossen sind. Dieses Verhalten ist nichts anderes, als der Integralausdruck des Gesetzes, dass die Geschwindigkeit der Auflösung dem Abstände der Oberfläche des Steinsalzes von dem Rande der dasselbe einschliessenden Platten verkehrt proportional ist.

In anderer Weise stellen die Zahlen der letzten Reihe dieses Gesetz dar. Ist h die zur Zeit t , h' die zur Zeit t' gemachte Ablesung, so ist h^2 der Zeit t , h'^2 der Zeit t' proportional, die Differenz $h'^2 - h^2$ durch $t' - t$ dividirt, ist somit eine constante Zahl. Die Zahlen der letzten Reihe sind so gebildet, dass von dem Quadrate jeder folgenden Ablesung jenes der vorhergehenden subtrahirt und die Differenz durch die Differenz der Beobachtungszeiten dividirt wurde. Man sieht, dass die so erhaltenen Quotienten von ihrem Mittelwerthe 39·02 nur wenig und keineswegs nach einer bestimmten Regel abweichen, dass insbesondere auf eine grosse Abweichung nach der einen Seite, eine grosse nach der andern Seite folgt, der Grund derselben also auf einen Fehler der Beobachtung zurückgeführt werden kann.

Der Versuch wurde in einem von der directen Sonnenstrahlung nicht getroffenen Zimmer ausgeführt. Die Temperatur zeigte während der Dauer des Versuches nur geringe Schwankungen, sie hatte im Mittel die Höhe von 24° C.

Ausser den mitgetheilten Ablesungen wurden auch noch Beobachtungen in den ersten Stunden nach Beginn des Versuches gemacht. Es zeigte sich dabei eine bemerkenswerthe Erscheinung. Der obere Theil des Prismas, in welchem das Steinsalz schon aufgelöst war, erschien durch das Fernrohr betrachtet ganz dunkel, der untere etwas heller. Es wurde notirt:

Um 1 ^h 30 ^m	bis 1	mm	dunkel, tiefer bis 1·5 mm	hellgrau,
„ 3	„ 2	„	„ „	2·2 „
„ 4	„ 2·3	„	„ „	2·6 „
„ 6	„ 2·9	dunkel.		

Durch diese Erscheinung ist die optische Wirkung der über dem Steinsalze befindlichen Lösung charakterisirt. Ich habe schon einmal darauf hingewiesen, dass eine von zwei parallelen, verticalen Ebenen begrenzte Flüssigkeit, deren Dichte von unten nach oben abnimmt, diess ist bei der diffundirenden Salzlösung der Fall, ähnlich wirkt wie ein Prisma, dessen brechende Kante sich oben befindet.

Ich will hier noch über einen zweiten Versuch berichten, welchen ich angestellt habe, um zu zeigen, wie ganz anders der Process der Auflösung sich gestaltet, wenn die Abfuhr des gelösten Salzes in die äussere Flüssigkeit nicht durch Diffusion erfolgt, sondern durch Strömungen bewirkt wird. Es wurde ein eben solches Prisma, wie das oben beschriebene, hergestellt und in Wasser eingetaucht, aber mit der freien Steinsalzfläche nicht nach oben, sondern nach unten. Die folgende Tabelle enthält die gemachten Beobachtungen.

	<i>h</i>	
8 ^h 0 ^m	0·0	
		3·8
15	3·8	4·5
30	8·3	4·5
45	12·8	4·3
9 0	17·1	4·4
15	21·5	4·1
30	25·6	

Die Zahlen unter *h* geben wieder in Millimetern die Höhen, bis zu welchen das Steinsalz zu den voran notirten Zeiten aufgelöst war. Bei dieser Anordnung wurde also in 1½ Stunden eine

längere Steinsalzsäule gelöst, als bei dem früheren Versuche in 16 Tagen.

Die in der letzten Reihe angeführten Differenzen der auf einander folgenden Ablesungen zeigen, dass man die Geschwindigkeit der Auflösung von der Distanz der Steinsalzfläche vom unteren Rande des Prismas als unabhängig annehmen kann. Ihr Werth ist nahe $= 17 \text{ mm}$ in der Stunde. Die Verschiedenheit der beiden Vorgänge tritt recht auffallend hervor, wenn man die Zeiten berechnet, in welchen eine Steinsalzsäule von grösserer Länge gelöst wird. Eine Säule von 1 m Mächtigkeit bedarf zur Auflösung von oben 70 Jahre, zur Auflösung von unten $2\frac{1}{2}$ Tage, und wächst die erstere Zeit mit der Mächtigkeit im quadratischen, die letztere nur in einfachem Verhältniss.

Versuche der zweiten Art können dazu dienen, das Verhalten verschiedener Flächen eines Krystalles gegen sein Lösungsmittel zu prüfen. Die Versuche erster Art eignen sich zur Beantwortung einer solchen Frage nicht, hingegen können sie zum Studium der Diffusion der Salze durch ihre Lösungsmittel verwendet werden. Dazu ist es aber nöthig, den Vorgang selbst nach der Theorie der Diffusion berechenbar darzustellen. Diese Aufgabe bildet den Gegenstand des letzten Theiles der vorliegenden Abhandlung, in welchem auch die Auswerthung des Diffusionscoefficienten des Chlornatriums und des Wassers enthalten ist. Derselbe wird $= 1 \cdot 204$ gefunden unter Annahme des Centimeters als Längen- und des Tages als Zeiteinheit.

Diese Methode der Bestimmung von Diffusionscoefficienten ist nicht auf solche Körper beschränkt, welche in grösseren Krystallen dargestellt, aus welchen also Prismen von ähnlichen Dimensionen, wie sie das Steinsalzprisma hatte, geschnitten werden können. Man kann in derselben Weise auch die Auflösung eines festen Körpers, der in Form eines Pulvers gegeben ist, beobachten. Bildet man aus einem solchen Pulver und seiner gesättigten Lösung ein gleichförmiges Gemisch oder einen Brei und füllt damit eine mit einer Theilung versehene Glasröhre, so lässt sich daran dieselbe Erscheinung beobachten, wie an dem Steinsalzprisma. Taucht man die Röhre mit dem offenen Ende nach oben in ein grosses, das Lösungsmittel enthaltendes Gefäss, so beginnt die Auflösung des Breies und mit dem Fortschreiten

derselben wandert die Grenze zwischen dem Brei und der darüber befindlichen Lösung immer tiefer. Dieses Wandern ist messbar, da die Grenze durch das Fernrohr beobachtet, als scharfe zu den Theilstreichen an der Glasröhre parallel laufende Linie erscheint. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Trennungsebene abwärts wandert, ist, wie bei dem früheren Versuche, dem Abstände derselben vom offenen Ende verkehrt proportional. Der Proportionalfactor ist jedoch grösser als in dem Falle, wenn statt des Breies dasselbe Salz als Krystall gelöst wird, und zwar um so grösser, je kleiner die Menge des ungelösten Salzes im Brei ist. Diese Menge muss bekannt sein, wenn aus den Beobachtungen der Coëfficient der Diffusion abgeleitet werden soll.

In der eingangs citirten Abhandlung habe ich die Theorie der Verdampfung aus einer Röhre unter der Annahme entwickelt, dass die veränderliche Geschwindigkeit der Verdampfung für jede Zeit so gerechnet werden dürfe, als wäre zu dieser Zeit der dem gegebenen Niveau der Flüssigkeit entsprechende Beharrungszustand der Verdampfung vorhanden. Durch diese Annahme wird die Rechnung ausserordentlich vereinfacht, der dadurch herbeigeführte Fehler ist sehr klein und umso kleiner, je grösser die Dichte der Flüssigkeit im Vergleich zu jener ihres Dampfes ist. Die unter dieser Annahme abgeleitete Formel für die Geschwindigkeit der Verdampfung ist auch zur Berechnung der Diffusionscoëfficienten hinreichend genau. Das Problem lässt sich jedoch auch ohne diese Annahme lösen. Die Herstellung dieser exacten Lösung findet sich in dem zweiten Abschnitte der vorliegenden Abhandlung. Sie bildet eine neue Anwendung jener Erweiterung der Theorie der Wärmeleitung, welche diese durch die Theorie der Eisbildung erfahren hat. Die exacte Lösung des Problems der Verdampfung ist von besonderer Wichtigkeit deshalb, weil sie die Theorie des analogen Falles der Auflösung eines festen Körpers in sich schliesst.

Der folgende erste Abschnitt enthält einige Ausführungen, die schon in meinen älteren Abhandlungen enthalten sind. Ich habe dieselben hier aufgenommen, um dafür die Umwandlung der Gleichungen für die Diffusion der Gase in jene für die Diffusion der Flüssigkeiten, welche im dritten Abschnitte vorgenommen wird, kürzer und leichter verständlich fassen zu können.

I. Über die Theorie der Diffusion der Gase.

Die Gleichungen, welche zur Berechnung der Versuche über die Diffusion der Gase dienen, sind zuerst von Maxwell¹ entwickelt worden, und zwar auf Grund einer speciellen Annahme über die Natur der Gase. Nach dieser Annahme ist ein Gas als ein System von Punkten zu betrachten, zwischen welchen der fünften Potenz der Distanz verkehrt proportionale Abstossungen thätig sind.

Ich habe darauf,² um die Einführung dieser Gleichungen in den Lehrgang der Hydrodynamik zu erleichtern, und um dieselben auch auf die Diffusion der Flüssigkeiten ausdehnen zu können, das Resultat der Maxwell'schen Rechnungen in einen einfachen Satz zusammengefasst und diesen in Verbindung mit dem Dalton'schen Princip, welches das Gleichgewicht eines Gasgemenges bestimmt, als Grundlage für den neuen Theil der Hydrodynamik gewählt. Dieser Satz ist folgender:

In einem Gasgemenge erfährt jedes einzelne Theilchen eines einfachen Gases, wenn es sich bewegt, von jedem anderen Gase im Gemenge einen Widerstand, welcher der Dichte des anderen Gases und der relativen Geschwindigkeit beider proportional ist und mit der letzteren gleiche Richtung hat. Der auf alle Theilchen des ersten Gases, welche in einem Volumenelement sich befinden, entfallende Widerstand ist der Anzahl dieser Theilchen, also ebenfalls der Dichte des ersten Gases in diesem Elemente proportional.

Bewegt sich also in einem Gemenge von zwei Gasen das erste Gas etwa parallel der Axe der x mit der Geschwindigkeit u_1 , das zweite mit der Geschwindigkeit u_2 , ist ρ_1 die Dichte des ersten, ρ_2 die des zweiten Gases in dem Volumenelemente $dx dy dz$, so erfahren die darin enthaltenen Theilchen des ersten Gases einen Widerstand, welcher durch $A_{12}\rho_1\rho_2(u_1 - u_2)dx dy dz$ ausgedrückt werden kann. A_{12} bedeutet einen von der Natur der beiden Gase, die in dem Gemenge sich befinden, und von der Temperatur des Gemenges abhängigen Coëfficienten.

¹ Phil. Mag. 4. sér. XXXV, 199, 1868.

² Sitzungsber. LXIII, 2. Abth., 63—124, 1871.

Die erste der hydrodynamischen Gleichungen erhält demnach für ein Gemenge von zwei Gasen folgende Gestalt:

$$\rho_1 f_1 = \rho_1 X_1 - \frac{dp_1}{dx} - A_{12} \rho_1 \rho_2 (u_1 - u_2). \quad (1)$$

f_1 bedeutet die Beschleunigung, p_1 den Partialdruck des ersten Gases, X_1 die auf die Einheit seiner Masse parallel der Axe der x wirkende äussere Kraft.

Aus dieser Gleichung erhält man die analoge für das zweite Gas durch Vertauschung der Indices 1 und 2, wobei man die Relation $A_{12} = A_{21}$ zu beachten hat. Diese Relation ergibt sich aus folgender Betrachtung. Der Widerstand, welchen ein Gas bei seiner Bewegung durch ein anderes erfährt, ist die Bewegungsgrösse, welche von den Theilchen dieses Gases auf die des anderen in der Zeiteinheit übertragen wird. Für das zweite Gas ist dann als Widerstand dieselbe Bewegungsgrösse aber mit dem entgegengesetzten Zeichen in die Rechnung zu stellen. Wenn sich beide Gase in gleicher Richtung bewegen, und u_1 grösser ist als u_2 , so ist der Widerstand, den das erste Gas von dem zweiten erfährt, eine seiner Bewegung entgegen wirkende Kraft, für das zweite Gas aber bedeutet in diesem Falle der Widerstand, den es vom ersten erfährt, nicht einen Widerstand im gewöhnlichen Sinne dieses Wortes, sondern eine Kraft, welche mit der Bewegung gleich gerichtet ist. Nur wenn die beiden Gase gegen einander sich bewegen, verzögert jedes das andere in seiner Bewegung.

Ähnlich der Gleichung (1) sind auch die Gleichungen für die Bewegung parallel den zwei anderen Coordinatenaxen beschaffen. Ich will dieselben nicht aufschreiben, weil im Folgenden nur solche Fälle betrachtet werden, in welchen die Bewegung der Axe der x parallel geht und nur Function dieser Variablen und der Zeit t ist. Auch von der Wirkung einer äusseren Kraft soll abgesehen werden.

Die Diffusion der Gase geht auch bei bedeutenden Gefällen der Partialdrucke sehr langsam vor sich, der Diffusionswiderstand ist sehr gross. Dagegend sind die Producte aus den Dichten in die Beschleunigungen kleine Grössen. Wenn man diese vernachlässigt, so nehmen die Gleichungen eine sehr einfache Form

an. Die Gleichung (1) und die analoge für das zweite Gas reduciren sich auf

$$\begin{aligned}\frac{dp_1}{dx} + A_{12}\rho_1\rho_2(u_1 - u_2) &= 0 \\ \frac{dp_2}{dx} + A_{12}\rho_1\rho_2(u_2 - u_1) &= 0.\end{aligned}\tag{2}$$

Die Summe dieser zwei Gleichungen gibt:

$$\frac{dp_1}{dx} + \frac{dp_2}{dx} = \frac{dp}{dx} = 0.$$

Die Summe der Partialdrucke, oder der Gesamtdruck des Gemenges, welcher mit p bezeichnet wird, ist von x unabhängig, hat also im Diffusionsraume überall denselben Werth.

Zu den Gleichungen (2) kommen noch die Continuitätsgleichungen, welche den Zuwachs der Dichte jedes Gases in einem Elemente durch die Bewegungsmenge desselben bestimmen. Sie sind

$$\begin{aligned}\frac{d\rho_1}{dt} + \frac{d(\rho_1 u_1)}{dx} &= 0 \\ \frac{d\rho_2}{dt} + \frac{d(\rho_2 u_2)}{dx} &= 0.\end{aligned}\tag{3}$$

Ich will an Stelle der Dichten und der Partialdrucke zwei neue Variable n_1 und n_2 einführen. n_1 soll die Anzahl der Molecüle des ersten Gases in der Volumseinheit bedeuten, n_2 die analoge Bedeutung für das zweite Gas haben. Sind m_1 und m_2 die Massen der Molecüle, so ist $\rho_1 = n_1 m_1$ und $\rho_2 = n_2 m_2$. Ferner ist $p_1 = C n_1$ und $p_2 = C n_2$. Die Constante C ist nach dem Gesetze von Avogadro für beide Gase dieselbe, weil beide dieselbe Temperatur besitzen. Setzt man

$$\frac{C}{n A_{12} m_1 m_2} = k,\tag{4}$$

worin $n = n_1 + n_2$ die Summe der Molecüle in der Volumseinheit bedeuten soll, so verwandeln sich die Gleichungen (2) in

$$\begin{aligned}
 k \frac{dn_1}{dx} + \frac{n_1 n_2}{n} (u_1 - u_2) &= 0 \\
 k \frac{dn_2}{dx} + \frac{n_1 n_2}{n} (u_2 - u_1) &= 0
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Die Gleichungen (3) gehen über in

$$\begin{aligned}
 \frac{dn_1}{dt} + \frac{d(n_1 u_1)}{dx} &= 0 \\
 \frac{dn_2}{dt} + \frac{d(n_2 u_2)}{dx} &= 0
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

Addirt man die beiden Gleichungen (5), so erhält man

$$\frac{dn_1}{dx} + \frac{dn_2}{dx} = \frac{dn}{dx} = 0,$$

es ist n unabhängig von x .

Addirt man die beiden Gleichungen (6), so folgt

$$\frac{dn}{dt} + \frac{d(n_1 u_1 + n_2 u_2)}{dx} = 0 \tag{7}$$

Wird der Druck p im Diffusionsraume constant erhalten, oder ändert sich derselbe nur in Folge einer Änderung der Temperatur, so ist n von t unabhängig. Dann folgt aus der Gleichung (7) unmittelbar, dass $n_1 u_1 + n_2 u_2$ von x unabhängig ist. Ist die Röhre, in welcher die Diffusion stattfindet, an einem Ende durch eine feste Wand geschlossen, durch welche kein Gas eintreten oder austreten kann, so ist daselbst $u_1 = u_2 = 0$, also daselbst und auch überall

$$n_1 u_1 + n_2 u_2 = 0. \tag{8}$$

Für diesen Fall geht die erste der Gleichungen (5) über in

$$k \frac{dn_1}{dx} + n_1 u_1 = 0. \tag{9}$$

Differenzirt man diese Gleichung nach x , so erhält man mit Hilfe der ersten der Gleichungen (6) die aus der Theorie der Wärmeleitung bekannte Gleichung

$$\frac{dn_1}{dt} = k \frac{d^2 n_1}{dx^2} \tag{10}$$

Das durch die Formel (4) eingeführte k bedeutet diejenige Grösse, welche Maxwell als den Coefficienten der Diffusion der beiden Gase definirt hat. Die Gleichung (4) zeigt, dass k der Zahl der Molecüle in der Volumseinheit, bei derselben Temperatur also auch dem Drucke des Gasgemenges verkehrt proportional ist, ein Resultat, für welches die Versuche die volle Bestätigung geliefert haben.

Die Constante C ist der absoluten Temperatur proportional. Was die Grösse A_{12} anbetrifft, so wird dieselbe nach der im Eingange erwähnten Hypothese von der Temperatur unabhängig gefunden. Berechnet man aber die Wechselwirkung der Gas-molecüle unter der Voraussetzung, dass sich dieselben wie elastische Kugeln verhalten, welche Berechnung sich allerdings nicht exact durchführen lässt, so findet man A_{12} der Quadratwurzel der absoluten Temperatur proportional.¹ Bei gleich bleibendem n würde also nach der ersten Hypothese k der ersten Potenz, nach der zweiten der Potenz $1/2$ der absoluten Temperatur proportional sein. In der gleichen Weise verhalten sich die beiden Theorien auch in Bezug auf die Abhängigkeit der Coefficienten der inneren Reibung und der Wärmeleitung von der Temperatur. So wie für die beiden letzteren haben die Versuche auch für die Coefficienten der Diffusion gelehrt, dass ihre Abhängigkeit von der Temperatur nicht für alle Gase gleich ist, und der Exponent, welcher diese Abhängigkeit bestimmt, zwischen $1/2$ und 1 liegende Werthe hat.

Man pflegt jedoch nach dem Vorgange von Maxwell die Coefficienten der Diffusion für verschiedene Temperaturen nicht auf gleiche Werthe von n , sondern auf gleiche Werthe des Druckes p zu beziehen. Ersetzt man in der Formel (4) der Relation $p = Cn$ gemäss n durch p , so wird

$$k = \frac{C^2}{p A_{12} m_1 m_2}$$

also der Exponent der absoluten Temperatur, welcher die Abhängigkeit des Diffusionscoefficienten von derselben ausdrückt, um eine Einheit erhöht.

¹ Sitzungsber. LXV, 2. Abth., 323—363, 1872.

Um noch die Übereinstimmung dieser Formel mit jener, durch welche ich in den früheren Abhandlungen k dargestellt habe, darzuthun, habe ich in dieselbe

$$C = \frac{p_0 T}{n_0 T_0}$$

einzuführen. n_0 bedeutet die Anzahl der Moleküle eines Gases in der Volumseinheit bei dem normalen Drucke p_0 und der normalen absoluten Temperatur T_0 . Setzt man dann noch $n_0 m_1 = d_1$, $n_0 m_2 = d_2$, so dass d_1 und d_2 die normalen Dichten der beiden Gase bedeuten, so wird

$$k = \frac{p_0^2 T^2}{p A_{12} d_1 d_2 T_0^2} \quad (11)$$

II. Theorie der Versuche über die Verdampfung.

Der Anfangspunkt der Abscissen soll im offenen Ende der Röhre liegen, die Abscisse der Oberfläche der Flüssigkeit mit h bezeichnet werden. Für das offene Ende soll vorausgesetzt werden, dass der aus der Röhre dahin gelangende Dampf sofort weggeführt werde, dass also für $x = 0$ die Dichte des Dampfes, oder, wenn n_1 die Zahl seiner Moleküle in der Volumseinheit ist, dass daselbst $n_1 = 0$ ist. Diese Bedingung ist in grosser Annäherung erfüllt, wenn die Röhre in einem grossen, luftigen Raume aufgestellt ist, namentlich wenn der Dampf schwerer ist, als die Luft, sie lässt sich noch exacter erfüllen, wenn man über den Rand der Röhre einen Luftstrom streichen lässt, oder einen Strom desjenigen Gases, in welchem die Verdampfung vor sich geht. Diese Anordnung habe ich bei den Versuchen über die Verdampfung des Äthers in Wasserstoff zur Anwendung gebracht.

An der Oberfläche der Flüssigkeit hat der Dampf das Maximum der Dichte, welche er bei der Versuchstemperatur haben kann. Ist die entsprechende Molekülzahl N_1 , so ist $n_1 = N_1$ für $x = h$ die zweite Bedingung.

Für die Bewegung des Dampfes und der Luft gelten die Gleichungen (5) und (6) für jene Werthe von x , welche zwischen $x = 0$ und $x = h$ liegen. Da h mit der Zeit wächst, so ist also

das Giltigkeitsgebiet der Gleichungen ein von der Zeit abhängiges. Für dieses Gebiet gilt die aus der Summierung der Gleichungen (5) sich ergebende Relation, dass $n_1 + n_2 = n$ unabhängig von x ist. Es ist n auch, wenn die Temperatur während der Versuchsdauer constant bleibt, unabhängig von der Zeit, der Gleichung (7) zu Folge ist auch $n_1 u_1 + n_2 u_2$ unabhängig von x . Die Gleichung (8), durch welche die vorhin geführte Betrachtung so wesentlich vereinfacht wurde, gilt jedoch nicht mehr, da es für diesen Fall keine feste Wand gibt, durch welche keine Gase austreten oder eintreten können. $n_1 u_1 + n_2 u_2$ ist eine Function der Zeit, diese lässt sich aus den Vorgängen an der Oberfläche der Flüssigkeit bestimmen.

Ist diese in der Zeit dt um dh weiter gerückt, so haben sich Ndh Dampfmolectile gebildet, wenn N die Zahl solcher Molectile in der Volumseinheit der Flüssigkeit bedeutet. Im Raume dh bleiben $N_1 dh$ solcher Molectile zurück, es gehen also $(N - N_1)dh$ gegen das offene Ende fort. Man hat daher für $x = h$

$$n_1 u_1 = -(N - N_1) \frac{dh}{dt} \quad (12)$$

In den Raum dh müssen so viel Luftmolectile eindringen, dass die Zahl N_1 zu n ergänzt wird, es ist also für $x = h$

$$n_2 u_2 = (n - N_1) \frac{dh}{dt}$$

folglich

$$n_1 u_1 + n_2 u_2 = -(N - n) \frac{dh}{dt} \quad (13)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann man $n_2 u_2$ aus der ersten der Gleichungen (5) eliminiren und erhält

$$k \frac{dn_1}{dx} + n_1 u_1 + \frac{N - n}{n} n_1 \frac{dh}{dt} = 0 \quad (14)$$

und nach Differentiation nach x

$$\frac{dn_1}{dt} = k \frac{d^2 n_1}{dx^2} + \frac{N - n}{n} \frac{dn_1}{dx} \frac{dh}{dt} \quad (15)$$

welche Gleichung die Stelle der Gleichung (10) bei dem früheren Problem vertritt. Zu dieser Gleichung muss, damit das Problem vollständig bestimmt wird, ausser den früher angeführten Bedingungen für $x = 0$ und $x = h$ für letzteren Werth von x noch eine Bedingung hinzugefügt werden. Dieselbe ergibt sich aus (14), wenn man darin für $n_1 u_1$ seinen für $x = h$ giltigen Werth aus (12) einsetzt. Sie ist

$$k \frac{dn_1}{dx} = \frac{n - N_1}{n} N \frac{dh}{dt} \quad (16)$$

Der Differentialgleichung (15) und allen übrigen Bedingungen genügen die Ausdrücke

$$\begin{aligned} n_1 &= A \int_0^x \frac{e^{-z^2 - 2\alpha\beta z}}{2\sqrt{kt}} dz \\ h &= 2\alpha\sqrt{kt}, \quad \beta = \frac{N - n}{n} \end{aligned} \quad (17)$$

Dass $n_1 = 0$ wird, wenn man $x = 0$ setzt, ist unmittelbar ersichtlich. Damit $n_1 = N_1$ wird für $x = h$, hat man

$$N_1 = A \int_0^x e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz \quad (18)$$

zu machen. Die Bedingung (16) verwandelt sich in die Gleichung

$$A e^{-x^2 - 2\alpha\beta x} = 2\alpha N \frac{n - N_1}{n} \quad (19)$$

Eliminirt man aus dieser und der Gleichung (18) die Grösse A , so erhält man eine Bestimmungsgleichung für α , sie ist

$$\alpha e^{x^2 + 2\alpha\beta x} \int_0^x e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz = \frac{n N_1}{2N(n - N_1)} \quad (20)$$

Ist α ermittelt, so ist dann auch A durch die Gleichung (18) gegeben.

Die Zahl N ist sehr gross im Vergleich zu n . Es ist also auch β eine grosse Zahl. Man kann daher die Gleichung (20) mit grosser Annäherung reduciren auf

$$\alpha e^{2\alpha\beta x} \int_0^x e^{-2\alpha\beta z} dz = \frac{n N_1}{2N(n - N_1)}$$

oder nach Ausführung der Integration auf

$$\frac{e^{2\alpha^2\beta} - 1}{2\beta} = \frac{nN_1}{2N(n - N_1)}$$

woraus man nach Einsetzung des Werthes von β

$$2\alpha^2 = \frac{n}{N - n} \log \frac{n(N - N_1)}{N(n - N_1)}$$

oder, da man n und N_1 neben N weglassen kann,

$$2\alpha^2 = \frac{n}{N} \log \frac{n}{n - N_1}$$

findet.

Das Fortschreiten der Oberfläche der Flüssigkeit ist also durch das Gesetz

$$h^2 = \frac{nkt}{2N} \log \frac{n}{n - N_1} \quad (21)$$

bestimmt. Es ist diess dieselbe Formel, welche durch eine approximative Rechnung anderer Art in der Abhandlung: Versuche über die Verdampfung abgeleitet worden ist. Es wurde in dieser Abhandlung vorausgesetzt, dass die Verdampfung der Flüssigkeit aus der Tiefe h so gerechnet werden dürfe, als befände sie sich im Zustande der Beharrung, welcher sich nach längerer Zeit bei constant gehaltener Tiefe herstellen würde. Für diesen Zustand ist $n_1 u_1$ unabhängig von x und $u_2 = 0$. Die erste der Gleichungen (5) vereinfacht sich dann in

$$k \frac{dn_1}{dx} + \frac{n_2}{n} \cdot n_1 u_1 = 0$$

und gibt

$$n_1 u_1 = - \frac{nk}{n - n_1} \frac{dn_1}{dx} = nk \frac{d \log (n - n_1)}{dx}$$

Da $\log (n - n_1)$ eine lineare Function von x ist, so ist der Differentialquotient durch die Werthe der Function für $x = 0$ und $x = h$ bestimmt. Man erhält also

$$n_1 u_1 = - \frac{nk}{n - n_1} \log \frac{n}{n - N_1}$$

Die Gleichung (12) gibt einen zweiten Werth für $n_1 u_1$. Setzt man beide gleich und vernachlässigt N_1 neben N , so erhält man wieder die Formel (21). In diese Formel sollen nun noch die in der früheren Abhandlung gebrauchten Bezeichnungen eingetragen werden. Hinter dem Logarithmus kann man für $n : n - N_1$ den Quotienten $p : p - P_1$ setzen, wenn P_1 der Druck des gesättigten Dampfes bei der Temperatur T des Versuches bedeutet. Vor dem Logarithmus kann man Zähler und Nenner mit der Masse eines Dampfmolecöles m_1 multipliciren. Dann bedeutet $Nm_1 = s_1$ die Dichte der Flüssigkeit, nm_1 die Dichte des Dampfes bei der Temperatur T reducirt auf den Druck p . Bezeichnet man die auf T_0 und p_0 reducirte Dichte des Dampfes mit d_1 , so ist

$$nm_1 = d_1 \cdot \frac{pT_0}{p_0T}$$

Die Formel (21) verwandelt sich also in

$$h^2 = \frac{d_1 T_0}{2s_1 T} \cdot \frac{pkt}{p_0} \cdot \log \frac{p}{p - P_1} \quad (22)$$

k bedeutet darin den Coëfficienten der Diffusion für den Druck p und die Temperatur T . Dem Gesetze, welches k mit p verbindet, gemäss ist $\frac{pk}{p_0}$ der Diffusionscoëfficient bei dem normalen Drucke p_0 , welcher in der früheren Abhandlung unmittelbar mit k bezeichnet worden ist. In dieser fehlt bei der entsprechenden Formel der Factor $T_0 : T$. Bei der Übertragung des Werthes (11) für k aus einer anderen Abhandlung ist der Exponent 2 bei T und T_0 weggeblieben, ein Versehen, welches übrigens schon von Winkelmann corrigirt worden ist. Die von mir berechneten Werthe der Diffusionscoëfficienten für den Dampf des Äthers bei 19° und den Dampf des Schwefelkohlenstoffes bei 16° sind demgemäss von 0·0827 und 0·0995 auf 0·0844 und 0·1053 zu erhöhen.

Statt der Bedingung, dass für das offene Ende der Röhre die Dichte des Dampfes, also auch $n_1 = 0$ zu setzen sei, kann auch die Bedingung vorgeschrieben sein, dass daselbst n_1 einen bestimmten Werth N_0 annehmen soll. Dieser neuen Bedingung wird genügt, wenn man zu dem Ausdrücke für n_1 in (17) die Constante N_0 hinzufügt. Es ändert sich dadurch die Gleichung (18)

insofern, dass $N_1 - N_0$ an Stelle von N_1 auf der ersten Seite derselben steht. Ebenso tritt auf der zweiten Seite der Gleichung (20) im Zähler $N_1 - N_0$ an die Stelle von N_1 , während der Nenner ungeändert bleibt.

Die Näherungsformel (21) geht in

$$h^2 = \frac{nkt}{2N} \log \frac{n - N_0}{n - N_1} \quad (23)$$

über und dem entsprechend tritt auch in der Formel (22) hinter dem Logarithmus im Zähler $p - P_0$ an die Stelle von p . P_0 bedeutet den Partialdruck des Dampfes am offenen Ende der Röhre.

III. Über die Diffusion der Flüssigkeiten.

Wie in einem Gase sind auch in einer Flüssigkeit die Moleküle in Bewegung, in Folge welcher sie Bewegungsgrößen auf einander übertragen, also auf einander drücken. In einem Gemisch von zwei Flüssigkeiten kann man diesen Druck in die Partialdrücke der Bestandtheile zerlegen und die Bedingungen des Gleichgewichtes ähnlich wie für ein Gemisch von zwei Gasen aufstellen. Bei der Diffusion zweier Flüssigkeiten durch einander wird eine Übertragung der fortschreitenden Bewegung von der einen auf die andere erfolgen. Macht man über die Abhängigkeit dieses Diffusionswiderstandes von den Dichten und den Geschwindigkeiten der beiden Flüssigkeiten dieselbe Voraussetzung, welche der Theorie der Gase zu Grunde gelegt wurde, so gelten die Gleichungen (2) auch für die Diffusion der Flüssigkeiten.

In diesen Gleichungen sollen nun wieder für die Dichten die auf die Volumseinheiten entfallenden Anzahlen der Moleküle, also $\rho_1 = n_1 m_1$, $\rho_2 = n_2 m_2$ gesetzt werden. Bezüglich der Partialdrücke soll angenommen werden, dass man

$$p_1 = C_1 n_1, \quad p_2 = C_2 n_2$$

setzen könne, so dass C_1 und C_2 zwei von n_1 und n_2 unabhängige Größen sind. Addirt man die Gleichungen (2), so erhält man

$$C_1 \frac{dn_1}{dx} + C_2 \frac{dn_2}{dx} = 0. \quad (24)$$

Ich will voraussetzen, dass bei der Diffusion der zwei Flüssigkeiten eine Änderung des Gesamtvolumens derselben nicht eintritt. Sind v_1 und v_2 die Volumina der Moleküle erster und zweiter Art, so hat man dann die Gleichung

$$n_1 v_1 + n_2 v_2 = 1 \quad (25)$$

Es versteht sich von selbst, dass unter v_1 und v_2 nicht die Volumina der kleinen Körperchen, als welche man die Moleküle ansehen kann, gemeint sind, sondern die räumlichen Dominien, die diesen Molekülen in der Flüssigkeit zukommen. Die beiden Gleichungen (24) und (25) geben

$$C_1 = C v_1, \quad C_2 = C v_2,$$

worin C eine neue den zwei Bestandtheilen der Flüssigkeit gemeinsame Constante bedeutet. Man hat demnach

$$p_1 = C v_1 \cdot n_1, \quad p_2 = C v_2 \cdot n_2 \quad (26)$$

Ist $v_1 = v_2$, so geben diese zwei Gleichungen den Ausdruck des Gesetzes von Avogadro.

Die erste der beiden Gleichungen (2) nimmt nach Einführung dieser Bezeichnungen die Form an

$$C v_1 \frac{dn_1}{dx} + A_{12} m_1 m_2 n_1 n_2 (u_1 - u_2) = 0.$$

Setzt man zunächst zur Abkürzung

$$\frac{C v_1 v_2}{A_{12} m_1 m_2} = k, \quad (27)$$

so geht die vorstehende Gleichung über in

$$k \frac{dn_1}{dx} + n_1 n_2 v_2 (u_1 - u_2) = 0. \quad (28)$$

Durch Vertauschung der Indices 1 und 2 erhält man daraus die Gleichung für die zweite Flüssigkeit des Gemenges.

Die Continuitätsgleichungen (3) oder (6) behalten ihre Giltigkeit und Form in unveränderter Weise auch für die vorliegende Aufgabe.

Multipliziert man die erste dieser Gleichungen

$$\begin{aligned}\frac{dn_1}{dt} + \frac{d(n_1 u_1)}{dx} &= 0 \\ \frac{dn_2}{dt} + \frac{d(n_2 u_2)}{dx} &= 0\end{aligned}\tag{29}$$

mit v_1 , die zweite mit v_2 und addirt sie sodann, so erhält man wegen der Gleichung (25)

$$\frac{d(n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2)}{dx} = 0\tag{30}$$

Es ist also die gleichzeitig durch einen Querschnitt getragene Volumensmenge $n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2$ unabhängig von x . Geschieht die Diffusion in einem Gefässe mit einer zur Richtung der x senkrechten festen Wand, durch welche weder Molecüle der einen noch der andern Art ein- oder austreten können, dann ist für diese Wand $u_1 = u_2 = 0$, also auch für den ganzen Diffusionsraum

$$n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2 = 0.\tag{31}$$

Nimmt man aus dieser Gleichung $n_2 u_2 v_2$ und trägt es in die Gleichung (28), so verwandelt sich diese mit Rücksicht auf die Relation (25) in

$$k \frac{dn_1}{dx} + n_1 u_1 = 0.\tag{32}$$

Diese Gleichung gibt das von Fick aufgestellte Elementargesetz der Diffusion und bedeutet die durch die Gleichung (27) eingeführte Grösse k den Coëfficienten der Diffusion der beiden Flüssigkeiten.

Differenzirt man die Gleichung (32) nach x und verbindet sie mit der ersten der Gleichungen (29), so erhält man die bekannte Gleichung

$$\frac{dn_1}{dt} = k \frac{d^2 n_1}{dx^2},\tag{33}$$

welche bei der Berechnung der Vorgänge der Diffusion immer benützt wurde. Nach der hier vorgetragenen Theorie gilt sie aber ebenso wie die Gleichung (32) nur für jene Fälle, bei welchen eine feste Wand den Diffusionsraum begrenzt. Vertauscht man

in den Gleichungen (32) und (33) den Index 1 mit 2, so erhält man die entsprechenden Gleichungen für die Bewegung des zweiten Bestandtheiles des Gemisches.

IV. Berechnung des Versuches über die Auflösung des Steinsalzes.

In analytischer Beziehung ist diese Aufgabe von dem analogen Problem der Verdampfung nicht verschieden. Der Anfangspunkt der Abscissen soll in das offene Ende des Prisma gelegt und die Abscisse der Oberfläche des Steinsalzes zur Zeit t mit h bezeichnet werden. Die Zeichen mit dem Index 1 sollen sich auf das gelöste Salz, jene mit dem Index 2 auf das Wasser beziehen. Für das offene Ende soll $n_1 = 0$, für die Oberfläche des Steinsalzes $n_1 = N_1$ gesetzt werden und soll N_1 die Zahl der Salzmoecüle in der Volumseinheit der gesättigten Salzlösung bedeuten.

Da es in diesem Falle keine feste Wand gibt, so besteht die Gleichung (31) nicht, es kommt also auch die Differentialgleichung (33) nicht in Anwendung, sondern eine andere, die erst zu bilden ist. Es ist zunächst wieder der Werth von $n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2$ durch die besondere Betrachtung der Vorgänge an der Oberfläche des Steinsalzes zu ermitteln.

Rückt diese Fläche in der Zeit dt um dh weiter, so werden Ndh Salzmoecüle gelöst, wenn N die Anzahl der Moecüle in der Volumseinheit des Steinsalzes bedeutet. $N_1 dh$ Moecüle bleiben in dh zurück, also gehen $(N - N_1)dh$ gegen das offene Ende des Prismas. Man hat daher

$$n_1 u_1 = -(N - N_1) \frac{dh}{dt} \quad (34)$$

Zugleich treten $N_2 dh$ Wassermoecüle in dh ein, wenn mit N_2 die Zahl solcher Moecüle in der Volumseinheit der gesättigten Lösung bezeichnet wird. Es ist demnach

$$n_2 u_2 = N_2 \frac{dh}{dt} \quad (35)$$

und man erhält, wenn man die Relation $N_1 v_1 + N_2 v_2 = 1$ berücksichtigt,

$$n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2 = -(N v_1 - 1) \frac{dh}{dt} \quad (36)$$

Wird aus dieser Gleichung der Werth von $n_2 u_2 v_2$ genommen und in die Gleichung (28) eingeführt, so verwandelt sich diese in

$$k \frac{dn_1}{dx} + n_1 u_1 + (N v_1 - 1) n_1 \frac{dh}{dt} = 0 \quad (37)$$

und nach Differentiation nach x und Berücksichtigung der ersten der Gleichungen (29) in

$$\frac{dn_1}{dt} = k \frac{d^2 n_1}{dx^2} + (N v_1 - 1) \frac{dn_1}{dx} \frac{dh}{dt} \quad (38)$$

Hätte das Salzmolecul im festen Steinsalze dasselbe Volumen wie in der Lösung, so wäre $N v_1 = 1$ und auch für die vorliegende Aufgabe die Gleichung (33) gültig. Die Volumsänderungen der Moleculle beim Übergange aus dem festen Körper in die Lösung sind nicht unerheblich. Immer ist jedoch der Factor des letzten Gliedes der Gleichung (38) nicht wie der analoge Factor in der Gleichung (15) sehr gross, sondern eine kleine Zahl. Da auch $\frac{dn_1}{dx}$ und $\frac{dh}{dt}$ kleine Werthe haben, ist das letzte Glied der vorstehenden Gleichung wie ein Glied zweiter Ordnung anzusehen, dessen Vernachlässigung das Resultat der Rechnung nicht wesentlich beeinflussen würde.

Zur vollständigen Bestimmung der Aufgabe ist noch eine Gleichung für die Oberfläche des Steinsalzes hinzuzufügen, welche sich aus (37) ergibt, wenn man darin den für $x = h$ geltenden Werth von $n_1 u_1$ aus (34) einführt und $n_1 = N_1$ setzt. Sie ist

$$k \frac{dn_1}{dx} = N(1 - N_1 v_1) \frac{dh}{dt} \quad (39)$$

Die Gleichungen (38) und (39) gehen unmittelbar in die analogen Gleichungen des Verdampfungsproblems über, wenn

man v_1 durch $\frac{1}{n}$ ersetzt, welche Grösse ebenfalls das Volumen eines Dampf- oder Gasmolecüls bedeutet.

Umgekehrt können die Formeln, welche die Lösung des Verdampfungsproblems bilden, als Lösungen für die vorliegende Aufgabe verwendet werden, wenn man in diesen Formeln an die Stelle von n den reciproken Werth von v_1 einführt. Die Formeln (17) bilden mit dieser Veränderung auch die Auflösung der jetzigen Aufgabe. Es ist

$$n_1 = A \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz \quad (40)$$

$$h = 2\alpha\sqrt{kt}, \quad \beta = Nv_1 - 1$$

Zur Bestimmung von α erhält man daraus der Gleichung (20) entsprechend die Formel

$$\alpha e^{\alpha^2 + 2\alpha\beta} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz = \frac{N_1}{2N(1 - N_1 v_1)} \quad (41)$$

Es sind nun β und der zweite Theil der letzten Gleichung numerisch auszudrücken. Die Volumseinheit der gesättigten Salzlösung enthält 0·319 g Salz und 0·886 Wasser, da das specifische Gewicht der Lösung = 1·205 ist. Nimmt man nun an, dass das Wasser das Volumen 0·886 einnimmt, so bleibt für das Salz das Volumen 0·114 und diese Zahl ist = $N_1 v_1$. Daraus findet man Nv_1 durch Multiplication mit dem Verhältnisse von N zu N_1 , welches gleich ist dem Verhältnisse des specifischen Gewichtes des Steinsalzes = 2·143 zum Gewichte 0·319 des Salzes in der Volumseinheit der Lösung. Es ist $Nv_1 = 0·766$ und folglich $\beta = -0·234$. Für den zweiten Theil der Gleichung (41) findet man den Werth 0·084. Aus diesem Werthe folgt, dass α auch eine kleine Zahl ist und man um eine einfachere Gleichung zu seiner Bestimmung zu erhalten, die Exponentielle und das bestimmte Integral auf der ersten Seite von (41) in Reihen entwickeln kann, die sich nur auf wenige Glieder zu erstrecken brauchen. In genügender Annäherung kann man für die hier auszuführende Berechnung die Formel (40) durch

$$\alpha^2 \left[1 + \alpha^2 \left(\frac{2}{3} + \beta \right) \right] = \frac{N_1}{2N(1 - N_1 v_1)}$$

ersetzen und erhält nach Einführung der Zahlenwerthe $\alpha^2 = 0.081$. Der Gang der Auflösung ist also durch die Formel $h^2 = 4\alpha^2 kt = 0.324 kt$ bestimmt. Der Quotient von h^2 und t wurde nach dem oben mitgetheilten Versuche $= 39.02$ gefunden unter Anwendung des Millimeters als Längeneinheit, derselbe ist $= 0.3902$ für Centimeter. Aus $0.3902 = 0.324 k$ folgt der Diffusionscoefficient für Chlornatrium und Wasser $k = 1.204$ bei einer Temperatur von 24° .

Wenn statt des festen Krystalles ein Gemisch von ungelöstem und gelöstem Salz zu einem solchen Versuch genommen wird, so ist die Berechnung desselben mit der eben geführten im Wesentlichen gleich. Der Unterschied liegt nur in den Werthen, welche die Grössen $n_1 u_1$ und $n_2 u_2$ an der Trennungsebene des Breies und der Lösung besitzen. Rückt diese Ebene um dh weiter, so werden $VNdh$ Salzmoecüle gelöst, wenn V denjenigen Theil der Volumeneinheit bedeutet, welcher im Brei von dem ungelösten Salze ausgefüllt wird. Von diesen Moecülen bleiben $VN_1 dh$ in dh zurück, es ist also

$$n_1 u_1 = -(VN - N_1) \frac{dh}{dt}$$

Die Zahl der gleichzeitig in dh eintretenden Wassermoecüle ist $VN_2 dh$, also

$$n_2 u_2 = VN_2 \frac{dh}{dt}$$

Diese zwei Gleichungen treten an die Stelle der Gleichungen (34) und (35). Demnach erhält man

$$n_1 u_1 v_1 + n_2 u_2 v_2 = -V(Nv_1 - 1) \frac{dh}{dt}$$

an Stelle der Gleichung (36). Die Gleichungen (37) und (38) enthalten dann statt des Factors $Nv_1 - 1$ im letzten Gliede den Factor $V(Nv_1 - 1)$ und die Gleichung (39) verwandelt sich in

$$k \frac{dn_1}{dw} = VN(1 - N_1 v_1) \frac{dh}{dt}$$

Die Bestimmungsgleichung für α folgt aus der Gleichung (41), wenn man β durch $V(Nv_1 - 1)$ und auf der zweiten Seite des Gleichheitszeichens im Nenner N durch VN ersetzt.

Wie bei dem Probleme der Verdampfung kann auch bei dem der Auflösung die Bedingung für $x = 0$ statt durch $n_1 = 0$ allgemeiner durch $n_1 = N_0$ vorgeschrieben sein. Man kann ein Salzprisma statt in Wasser in einer Lösung desselben Salzes, die aber nicht gesättigt ist, auflösen. Die Auflösung geht dann nach demselben Gesetze, aber langsamer vor sich. Die Gleichung zur Bestimmung von α unterscheidet sich von der Gleichung (41) dadurch, dass im Zähler auf der rechten Seite des Gleichheitszeichens $N_1 - N_0$ an die Stelle von N_1 tritt. N_0 bedeutet die Zahl der Salzmoecüle in der Volumseinheit der Lösung, in welcher die Auflösung stattfindet. Durch solche Versuche kann die Frage, ob die Concentration der Lösungen einen Einfluss auf die Grösse des Diffusionscoefficienten hat, beantwortet werden.

Durch ein Integral derselben Art, wie das in der Formel (40) kann man noch eine andere Aufgabe lösen, welche sich auf die Auflösung eines Salzprismas in einer begrenzten Wassermenge bezieht. Es sei am Boden eines sehr langen Hohlprismas ein Salzprisma vorhanden. Zur Zeit $t = 0$ werde der Raum über diesem mit Wasser gefüllt; mit diesem Zeitpunkte beginnt die Diffusion des Salzes in das darüber befindliche Wasser. Legt man in die ursprüngliche Oberfläche des Salzprismas den Anfangspunkt der Abscissen und zählt diese positiv gegen das feste Salz hin, so hat man an Stelle der vorhin für $x = 0$ gegebenen Bedingung eine solche für $t = 0$, welche lautet, dass n_1 für $t = 0$ und alle negativen Abscissen $= 0$ sei. Für $x = h$ bleibt die Bedingung $n_1 = N_1$, wenn h wieder für die Zeit t die Tiefe angibt, in welcher sich die Oberfläche des Salzprismas unter der ursprünglichen Lage derselben befindet. Für diese Oberfläche besteht dann weiter noch die Gleichung (39). Diese Aufgabe hat eine einfache Lösung der bezeichneten Art in dem Falle, dass die über das Salzprisma gebrachte Wassersäule unendlich lang ist. Die Lösung kann aber auch dann, wenn diese Länge einen endlichen Werth hat, als gültig angenommen werden, jedoch für eine beschränkte Zeit, so lange nämlich, als die bis zur Oberfläche des Wassers diffundirte Salzmenge als verschwindend klein angesehen werden darf. Unter dieser Beschränkung genügt man der Differentialgleichung (38) und der Bedingung für $t = 0$ durch die Formeln:

$$n_1 = A \int_{-\infty}^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz \quad (42)$$

$$h = 2\alpha\sqrt{kt}, \quad \beta = Nv_1 - 1.$$

Um auch die Bedingung für $x=0$ zu erfüllen, hat man

$$N_1 = A \int_{-\infty}^0 e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz \quad (43)$$

zu setzen. Endlich gibt die für $x=h$ bestehende Gleichung (39) in Verbindung mit der vorstehenden zur Bestimmung von α die Gleichung:

$$\alpha e^{\alpha^2 + 2\alpha^2\beta} \int_{-\infty}^{\alpha} e^{-z^2 - 2\alpha\beta z} dz = \frac{N_1}{2N(1 - N_1v_1)}. \quad (44)$$

Diese gibt für α einen viel kleineren Werth als die Gleichung (41). Es geht also in diesem Falle auch die Auflösung des Salzes viel langsamer vor sich.

Die Bestimmungsgleichung (44) für α lässt sich übrigens statt aus (39) auch aus der Gleichung

$$\int_{-\infty}^h n_1 dx = Nh$$

ableiten, welche besagt, dass die zur Zeit t im Wasser vorhandene Salzmenge derjenigen gleich ist, welche im Salzprisma von der Höhe h enthalten war.
